

WEST

Generate Collection

L6: Entry 1 of 2

File: JPAB

Nov 16, 1999

PUB-NO: JP411316393A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11316393 A

TITLE: PRODUCTION OF ION STORAGE LAYER FOR ELECTROCHROMIC SYSTEM

PUBN-DATE: November 16, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

HEUER, HELMUT-WERNER DR

N/A

WEHRMANN, ROLF DR

N/A

JONAS, FRIEDRICH DIPL CHEM DR

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

BAYER AG

N/A

APPL-NO: JP11061634

APPL-DATE: March 9, 1999

INT-CL (IPC): G02F 1/15

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an inorg. ion storage layer from vanadium oxide or niobium oxide by a very mild sol-gel process by heat-treating a specified aq. soln. in a specified temp. range.

SOLUTION: An aq. soln. of ammonium metavanadate (NH

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

Bad date

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-316393

(43) 公開日 平成11年(1999)11月16日

(51) Int.Cl.⁸

G 0 2 F 1/15

識別記号

5 0 5

F I

G 0 2 F 1/15

5 0 5

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-61634

(22) 出願日 平成11年(1999) 3 月 9 日

(31) 優先権主張番号 1 9 8 1 0 9 3 1 . 8

(32) 優先日 1998年 3 月 13 日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 390023607

バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

BAYER AKTIENGESELLS
CHAFT

ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル
クーゼン (番地なし)

(72) 発明者 ヘルムート・ベルナー・ホイアー

ドイツ47829クレーフエルト・カスタニエ
ンシュトラーセ7

(72) 発明者 ロルフ・ペーアマン

ドイツ47800クレーフエルト・シャイブラ
ーシュトラーセ101

(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロクロミック系用イオン貯蔵層の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 エレクトロクロミック系用イオン貯蔵層の製造方法。

【解決手段】 エレクトロクロミック層系用のイオン貯蔵層を酸化バナジウムまたは酸化ニオブからか或はリチウムイオンを含有する酸化バナジウムまたは酸化ニオブから製造する方法において、ここでは、上記イオン貯蔵層を基質上にゾルーゲル方法で水溶液から40から150℃の温度範囲内で生じさせる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エレクトロクロミック層系用のイオン貯蔵層を酸化バナジウムまたは酸化ニオブからか或はリチウムイオンを含有する酸化バナジウムまたは酸化ニオブから製造する方法であって、該イオン貯蔵層を基質上にゾルーゲル方法で水溶液から40から150℃の温度範囲内で生じさせる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、光の透過率を制御することができるエレクトロクロミック系(electrochromic system)用の無機イオン貯蔵層(inorganic ion storage layer)を製造する方法に関する。

【0002】今までは車の窓を透過する電磁放射線の透過率を調節するのは不可能であった。今までフォトトロピーガラス(phototropic glasses)が用いられていたのは眼鏡のレンズのみであり、透過率の変化が比較的僅かのみであることを特徴としていた。建物の窓を暗くする時、今まではカーテン、シャッター、ローラーまたは他の可動機械的要素が用いられて

いた。

【0003】従って、エレクトロクロミックデバイスは幅広く多様な様式で用いられ得る。

【0004】下記の例で概略を示すことができる：

1. 車のグレージング(glazing)(窓または車のサンルーフ)

自動車の場合、エレクトロクロミックデバイスは太陽または眩しさに対抗する目的で用いるに適切である。恐らくは前方、側面および後方窓またはサンルーフが含まれ得る。暗くする度合を運転者の必要性、太陽の位置および現運転状況に区域のおよび連続的に合わせることができる。コンピューター制御コントロールシステムへの一体化は任意選択である。能動素子(active element)と積層ガラスユニットを組み合わせることはさらなる任意選択であり、例えばフィルム系を安全ガラス窓に取り付けることなどは任意選択である。

【0005】窓ガラスの透過率を手でか或は自動的に調節することができ、この特徴を夜間運転中の眩しさに対抗する有効な防護、トンネルおよび多階駐車場/地下駐車場の中に入る時および出る時の明るさレベルの自動適合、そして車の内部を見えないようにすることを通して駐車中の車への侵入および盗難に対抗する防護で用いることができる。夏では、特に駐車中の車の場合、内部が過剰に加熱されないようにすることができる(例えばヨーロッパ特許出願公開第0 272 428号参照)。

【0006】2. 建物のグレージング(エレクトロクロミック窓)

建物の場合、エレクトロクロミック系は、建物の窓および明かり取り、住居領域、作業領域または温室を太陽光

制御様式で防護する形態そして視界遮蔽物(visible screening)(可視スペクトル範囲)として暗くする目的で用いるに適切である。侵入に対する防護では、ボタンを押して銀行のカウンターまたは陳列窓(shop window)のグレージングを暗くすることができる。ガラス製ドアに近づく時に傷を負わないようにする目的で自動的に見えるようにすることができる。また、本質的に全ての色合いの色を作り出すことができる。また、グレージングをデザイン要素として建物の外観に組み込むことも可能になる。大きな面積を有する窓の透過率を調節する時でも消費エネルギーは低く、特に上記系のメモリー効果(memory effect)を利用することができる時には低く、エネルギーの消費を伴うのは切り替え段階のみである。断熱グレージング(Kガラス)との組み合わせは「スマート(smart)」窓によって太陽放射線を活動的に制御することを保証するに非常に適切である。その結果として、エレクトロクロミック系は空調に必要なエネルギーの調節および制限に貢献し得る。

【0007】また、ソーラーモジュール(solar modules)を用いて電圧を上記系に供給することも可能である。感光センサーは太陽放射線の度合を測定する能力を有し、従って、それに応じて光の透過率を制御することができる。

【0008】3. 表示要素(Display elements)

望まれる任意インディシア(indicia)、例えば文字、数字、サインおよびシンボルなどを魅力的な色のデザインにしそして大規模に描くことができれば(適切な構成技術を用いれば可能である)、興味の持たれる媒体を広告で用いることが可能になる。装飾および情報効果を容易に得ることができる。

【0009】上記系はガラス板の間に配置可能であることに加えて、また、支持体として透明なプラスチックフィルムを2枚または単に1枚のみ用いる代替法も存在する。このような手段によって、変化し得る情報を伴ったポスター様広告媒体を実現することが可能になる。

【0010】エレクトロクロミックデバイスは、小型の表示要素、例えば時計の面または測定装置のダイヤルなど、幅広く多様な用途の表示、そして大型の表示要素、例えば交通標識、広告柱、鉄道の駅および空港の表示、または駐車を示す系で使用可能である。それらをスポーツホール内の可変ラインマーキング系(variable line marking system)(ピッチ境界など)として用いることも別の可能性である。

【0011】それらは、一般に、情報を見ることができるようになる必要がある場合にはどこでも使用可能である。

光学では、エレクトロクロミック系を眼鏡、レンズおよび他の光学装置のフィルターと組み合わせて使用することができるか或はまた単独で働くように用いられる構成要素として使用することも可能である。光学検出装置を眩しさに対して防護するものとして用いることがさらなる可能性である。この系を写真処理における制御可能フィルター系として使用することも同様に適切である。

【0013】5. 鏡

また、エレクトロクロミックデバイスを暗くできる (dimable) 鏡として用いることも可能であり、例えば自動車外部または内部のバックミラーなどで用いることができ、それに電圧をかけることで暗くすることができ、それによって、他の車のヘッドライトによって運転者の目が眩むのを防止することができる [例えば米国特許第3 280 702号、米国特許第4 902 108号、ヨーロッパ特許出願公開第0 435 689号、米国特許第5 140 455号を参照]。従来技術の系 (溶液系) の欠点は、特に大型の鏡 (例えばローリーの鏡など) の場合には、使用時間が長くなるに従って色の均一さが不足してくる (分離が起こる (segregation)) ことにある。高分子増粘剤を添加して溶液系の粘度を高くすることが記述されている (例えば米国特許第4902 108号)。

【0014】6. EMI遮蔽

また、エレクトロクロミックデバイスを特定波長領域の電磁放射線を調節する可変フィルター要素として用いることも可能である。

【0015】通常は、エレクトロクロミックデバイスに1対のガラス板を含めて、その1つを、ミラーの場合、反射鏡にする。上記板の1つの側を透過な導電層、例えば酸化インジウム-錫 (ITO) などで被覆する。このような板を用い、それらを導電被覆側が互いに面するように固定することでセル (cell) を構成させ、上記板の間に位置させたセルの中にエレクトロクロミック系を入れ、特定の場合には、上記エレクトロクロミック系にイオン貯蔵層を含める。上記セルをしっかりと密封する。上記導電層を用いて上記2枚の板それぞれを電気接触させかつ制御することができる。

【0016】この上で引用した従来技術で公知のエレクトロクロミック溶液系の場合には、対の酸化還元物質が溶媒中に存在しており、上記物質はそれぞれ還元および酸化後に化学的に反応する色の着いたフリーラジカル、カチオン性フリーラジカルまたはアニオン性フリーラジカルを発生する。そのような酸化還元対の例はバイオロゲン (viologen) 系であり、これは長年に渡って知られている。

【0017】上記ケースでは、対の酸化還元物質、即ち酸化還元対として1つの被還元性物質と1つの被酸化性物質が用いられている。両方とも無色であるか或は若干

を受けてもう1つの物質が酸化を受け、その過程で、少なくとも1つの物質が着色する。その電圧を切ると、元々の2つの酸化還元物質が再び生じ、それに伴って、色が消失する、即ち色あせが起こる。

【0018】米国特許第4, 902, 108号には、適切な上記酸化還元対は被還元性物質がサイクリックボルタモグラム (cyclic voltammogram) で少なくとも2つの化学可逆的還元波を示しかつ被酸化性物質が相当して少なくとも2つの化学可逆的酸化波を示す対であることが開示されている。この種類の系は主に眩しさに対抗する自動車バックミラーで用いるに適切である。それらは溶液系であることから、それらを通常の状況下でエレクトロクロミック窓として用いることは考慮に入らない。

【0019】また、実際のエレクトロクロミック酸化還元対が重合体マトリックス内に分散している系も公知である (例えばWO-A-963475を参照)。

【0020】無機エレクトロクロミック成分、例えばWO₃、NiOまたはIrO₂などの組み合わせも同様に公知で、エレクトロクロミック窓の成分として用いるに適切である [例えば米国特許第5, 657, 149号、Electronique International No. 276, 16 (1997); Saint-Gobain参照]。

【0021】このような無機エレクトロクロミック成分を導電性基質に付着させる時の付着は、蒸着、スパッタリングまたはゾルーゲル (sol-gel) 技術を用いることでのみ可能である。その結果として、この種類の系の製造は非常に高価である。無機成分を有機重合体成分に置き換えようとする努力において、例えば導電性重合体であるポリアニリン (PANI) とWO₃ (補足的エレクトロクロミック材料として) を基とするエレクトロクロミック系が開示された (例えばB. P. Jellie, G. Hagen, J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 12, 3560 (1993) を参照)。また、無機成分を伴わない系を用いようとする試みも行われ (米国特許第5, 187, 608号)、そこでは、置換ポリ (3, 4-エチレンジオキシチオフェン) 類を補足するエレクトロクロミック成分としてITOまたはSnO₂被膜 (対電極) を用いることが意図されている。

【0022】しかしながら、そのような種類のエレクトロクロミック系は充分な数の切り替えサイクルをデバイスの特性変化なしに行うのを保証し得ないことが確認されている、と言うのは、明らかに、上記ITOまたはSnO₂被膜は切り替えサイクルを数回行くと劣化しそして/または添加されているLiイオンの挿間 (intercalation) が可逆的でないからである。イオン貯蔵層では、可逆的、従って最終的にサイクルが安定

蔵層は、今までは蒸着、スパッタリングまたは過激な熱処理条件下のゾルーゲル技術によってのみ製造可能であった。後者の製造条件でプラスチック基質を用いるのは不可能である。

【0023】本発明の1つの目的は、今までに知られている上述した製造方法の欠点を持たない適切な無機イオン貯蔵層の製造方法を開発することにある。特に、この製造方法は、プラスチック基質でさえエレクトロクロミック系で用いることができるに充分なほど穏やかであるべきである。

【0024】ここに、非常に穏やかなゾルーゲル方法を用いて無機イオン貯蔵層を酸化バナジウムまたは酸化ニオブからか或はリチウムイオンを含有する酸化バナジウムまたは酸化ニオブから製造することができることを見出した。

【0025】本発明は、エレクトロクロミック層系用のイオン貯蔵層を酸化バナジウムからか或はリチウムイオンを含有する酸化バナジウムから製造する方法を提供するものであり、ここでは、上記イオン貯蔵層をゾルーゲル方法で水溶液から40から150℃の温度範囲内で生

じさせる。
【0026】酸化バナジウムまたは酸化ニオブを基としていて式(I)から(VI)

V_2O_5	(I)
$Li_xV_2O_5$	(II)
$Li_xV_2O_{5+x/2}$	(III)
Nb_2O_5	(IV)
$Li_xNb_2O_5$	(V)
$Li_xNb_2O_{5+x/2}$	(VI)

[式中、xは、0.001から5、好適には0.001から3の数を表す]で表される無機イオン貯蔵体(ions)の層が好適である。

【0027】非常に穏やかなゾルーゲル方法を用いて上記イオン貯蔵層を生じさせることができる。

【0028】この手順は下記の通りである：メタバナジン酸アンモニウム(NH_4VO_3)もしくはメタニオブ酸アンモニウム(NH_4NbO_3)の水溶液をカチオン交換体で処理(例えば攪拌などで処理)してアンモニウムカチオンをプロトンで置換する。このカチオン交換体を通過で除去した後、結果として得た溶液を放置する(熟成させる)。この溶液を休ませるに必要な時間は周囲温度または溶液の温度に依存する。例えば、室温の場合には、上記溶液を少なくとも3時間放置すべきである。温度を高くすれば極めて短い時間でも充分であり、例えばほんの30分でも充分である。

【0029】その後、上記溶液を例えば注ぎ込み、噴霧などで基質の導電性側に付着させ、その後、上記基質に熱処理を40から150℃、好適には40から130℃の温度で受けさせる。

およびデカレーション(decalcination)に関して優れた可逆性を示すイオン貯蔵層が得られる。

【0031】式(I)から(VI)で表される化合物は一般に公知の化合物であり、これは商業的に入手可能であるか、或は無機化学で一般に公知の方法を用いて調製可能である(例えばRoempp Chemie Lexikon; Chem. Abstr. 1313-96-8; Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 第71-80版Walter de Gruyter & Co., Berlin 1971, (例えば779-781頁)を参照)。

【0032】上記基質が上記水溶液で湿る度合を向上させる目的でまた湿潤剤(例えばフルオロ界面活性剤)を添加することも可能である。

【0033】その熟成させた溶液にLi塩を加えてもよい、或はさもなければ上記塩を加えないで、その熟成させた溶液を上記基質に付着させてもよく、その後、熱処理を減圧下または大気圧下で実施してもよい。

【0034】適切および好適なLi塩は $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(SO_2CF_3)_2$, $LiCl$, $LiPF_6$ である。とりわけ、 $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, および $LiN(SO_2CF_3)_2$ が非常に特に好適である。

【0035】このような化合物は幅広く公知で商業的に入手可能であるか或は幅広く知られる無機化学方法を用いて調製可能である。

【0036】エレクトロクロミック系に入れるイオン貯蔵層を製造する本発明の製造方法は、基質としてのガラスまたはいろいろな種類のプラスチックに適用可能である。

【0037】透明な導電性被膜または鏡層を与えることができるどんな種類の透明な基質も好適である。

【0038】エレクトロクロミック窓としての用途の場合に特に好適な材料は、ガラス、特に断熱ガラス(層厚は柔軟なガラスおよび薄いガラスの場合の10μmから3cm)の他に、ポリエステル類[例えばポリエチレンテレフタレート(PET)]、いろいろな種類のポリカーボネート[例えばMakrolon(商標)、APEC-HT]、およびポリシクロオレフィン類である。このケースでは、そのような高分子基質を柔軟なフィルムまたは厚板として用いることができる。また、上記基質を湾曲形態にすることも可能である。加うるに、上記プラスチック基質に水および酸素を遮断するバリアー層を与えることも可能である。

【0039】イオン貯蔵層を製造する本発明の製造方法は、エレクトロクロミック系を製造する全体製造の中の1製造段階である。本発明の製造方法は、エレクトロクロミック系における透過率を変えることができる媒体と

次的段階として働く、言い換えれば、電圧を上記系に通すと電圧の影響下でその透明度が無色から着色状態に変化する。

【0040】本発明は、追加的に、本発明の製造方法をエレクトロクロミックデバイスの製造に組み込むことを提供するものである。このようなエレクトロクロミックデバイスの用途は、例えば窓ガラス、自動車のサンルーフ、自動車のバックミラー、表示または光学要素などである。

【0041】

【実施例】実施例1

イオン貯蔵層1 (V_2O_5) の製造

a) イオン貯蔵層製造用ゾル溶液の調製

2.5gのバナジン酸アンモニウム [NH_4VO_3] を25gの水に溶解させた後、37.5gのイオン交換体Lewatit S100 [バイエル社 (Bayer AG)、Leverkusen、ドイツ] を加える。その後、この混合物を室温で10分間攪拌する。その後、急速攪拌しながら、水を更に475g加えて、攪拌を更に10分間継続する。この混合物をろ過し、結果として得た溶液を室温に24時間放置することで熟成を起こさせる。最後に、湿潤剤であるフルオロ界面活性剤Fluortensid FT 248 (バイエル社、Leverkusen、ドイツ) を0.25g加える。この溶液は使用の準備が出来ている。

b) ゲル方法

スピンコーター (1000rpmで10秒間) を用いて、実施例1a) で得た溶液をITOガラスの導電性側に塗布して上記ゾルの均一な層を生じさせる。その後、熱処理を60℃で24時間行う。プロフィロメーター (profilometer) を用いて測定した層厚は結果として10から20nmであった。

【0042】実施例2

イオン貯蔵層2 ($Li_xV_2O_5$) の製造

0.01gの $LiCF_3SO_3$ [Aldrichから入手可能なLiトリフレート] を実施例1a) で得た溶液1gに加えた後、この混合物を徹底的に攪拌する。1b) の下で記述したように、この溶液をKガラス板 (FTO) の導電性側に塗布しそして熱処理を100℃で2時間行う過程でイオン貯蔵層を生じさせるが、しかしながら、これには、実施例1b) のそれとは異なり、既にLiイオンが入っている。

【0043】実施例3

イオン貯蔵層3 (V_2O_5) の製造

スピンコーター (1000rpmで10秒間) を用いて、実施例1a) で得た溶液をKガラスの導電性側に塗布して上記ゾルの均一な層を生じさせる。その後、熱処理を100℃で2時間行う。プロフィロメーターを用いて測定した層厚は結果として10-20nmであった。

イオン貯蔵層の試験で用いるエレクトロクロミックセルの製造:

* ITO基質へのエレクトロクロミック重合体の塗布
スピンコーター (spin coater) を1500rpmの回転速度で用いて、Baytron (商標) P [バイエル社から入手可能な導電性重合体PEDT/PSS、即ちポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルホネートが入っている水分散液] を入れた水溶液をITOガラスシート [Merk-Balzers

(Liechtenstein) から入手可能、表面抵抗 $<15\Omega/sq$] の導電性側に4回塗布 (各々15秒間) する。塗布中、溶媒をヘアドライヤーで蒸発させる。非常に僅かのみ青色がかった透明な重合体フィルムを得る。プロフィロメーターを用いて測定した層厚は0.6 μm の値であった。

* KガラスへのBaytron Pの塗布
スピンコーターを1500rpmの回転速度で用いて、Baytron (商標) Pを入れた水溶液をKガラスシート [Flachglasから入手可能なFTO、即ち断熱シート、表面抵抗 $\sim 20\Omega/sq$] の導電性側に4回塗布 (各々15秒間) する。塗布中、溶媒をヘアドライヤーで蒸発させる。非常に僅かのみ青色がかった透明な重合体フィルムを得る。測定した層厚は0.6 μm の値であった。

* ゲル電解質1の調製

下記の混合物を生じさせる:

- 7.0gのアセトニトリル
- 2.0gのプロピレンカーボネート (乾燥)
- 0.7gのPMMA (M_n 約15,000)
- 0.3gの CF_3SO_3Li (Aldrichから入手)。

【0045】上記成分が全部溶解した後、その溶液を一度ろ過し、これは使用の準備が出来ている。

* ゲル電解質2の調製

この手順は下記の成分を下記の量で用いる以外同じである:

- 7.0gのアセトニトリル
- 2.0gのプロピレンカーボネート
- 0.7gのポリエチレンオキサイド (PEO; M_n 約200,000)
- 0.3gの CF_3SO_3Li (Aldrichから入手)。

* ゲル電解質1の調製

スピンコーター (1000rpmで30秒間) を用いて、ゲル電解質1をイオン貯蔵層1に塗布する。この塗布過程に高揮発性のアセトニトリルがほとんど完全に蒸発してゲル電解質が層として残る。

* ゲル電解質層2の調製

スピンコーター (1000rpmで30秒間) を用い

布過程中に高揮発性アセトニトリルがほとんど完全に蒸発してゲル電解質が層として残る。

＊ ゲル電解質層3の調製

スピンコーター（1000rpmで30秒間）を用いて、ゲル電解質2をイオン貯蔵層2に塗布する。この塗布過程中に高揮発性アセトニトリルがほとんど完全に蒸発してゲル電解質が層として残る。

＊ ゲル電解質層4の調製

スピンコーター（1000rpmで30秒間）を用いて、ゲル電解質2をイオン貯蔵層3に塗布する。この塗布過程中に高揮発性アセトニトリルがほとんど完全に蒸発してゲル電解質が層として残る。

＊ 完成エレクトロクロミックセル1および2の完成
ゲル電解質1および2をITOガラス上のイオン貯蔵層1に均一に塗布した後、その被覆したガラスをITOガラス基質のBaytron P被覆側に接触させて合わせる。それによってエレクトロクロミック層系が生じ、これを実施例5で特徴づける。

＊ 完成エレクトロクロミックセル3および4の完成
ゲル電解質2をKガラス上のイオン貯蔵層2および3に均一に塗布した後、その被覆したガラスをKガラス基質のBaytron P被覆側に接触させて合わせる。それによってエレクトロクロミック層系が生じ、これを実施例6および7で特徴づける。

【0046】実施例5

エレクトロクロミックセル1および2に関するサイクル安定性（Cycle stability）試験
実施例4で得たエレクトロクロミックセル1（PMMAを用いた）および2（PEOを用いた）の各々を被覆ITOガラスの導電層側で1.6VのDC電圧に短時間連結させた後、電気刺激の極性を変化させる。それによって、上記セルの周期的着色および脱色を起こさせる。それと同時に、上記セルを通る透過率の経時的変化を観察する。本発明に従って製造したイオン貯蔵層を伴った系は安定な切り替え挙動を示すことが分かる（これに関する比較を図1に示す）。

【0047】実施例6

エレクトロクロミックセル3に関するサイクル安定性試験

実施例4で得たエレクトロクロミックセル3（ $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 上のPEOを伴う）を各場合とも被覆Kガラスの導電層側で1.5VのDC電圧に短時間連結させた後、電気刺激の極性を変化させる。それによって、上記セルの周期的着色および脱色を起こさせる。それと同時に、上記セルを通る透過率および上記系を流れる電流の経時的変化を観察する。本発明に従って製造したイオン貯蔵層を伴った系は安定な切り替え挙動を示すことが分かる（これに関する比較を図2に示す）。

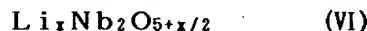
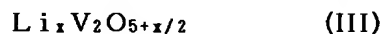
【0048】実施例7

メトリック（Cyclovoltametric）試験
実施例4で得たエレクトロクロミックセル3（ $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 上のPEOを伴う）および4（ V_2O_5 上のPEOを伴う）を、それらが標準を伴わない2電極セットアップ（two-electrode setup without reference）において+2Vから-2Vの範囲（極逆転）のサイクリックボルタメトリーで示す特徴的な電流-電圧線に関して特徴付ける。図3で分かるであろうように、イオン貯蔵層の製造条件を選択することを通して上記系の電気化学特性プロファイル、従って切り替え挙動を変えることができる。

【0049】本発明の特徴および態様は以下のとおりである。

【0050】1. エレクトロクロミック層系用のイオン貯蔵層を酸化バナジウムまたは酸化ニオブからか或はリチウムイオンを含有する酸化バナジウムまたは酸化ニオブから製造する方法であって、該イオン貯蔵層を基質上にゾルーゲル方法で水溶液から40から150℃の温度範囲内で生じさせる方法。

【0051】2. 式（I）から（VI）



〔式中、xは、0.001から5の数を表す〕の群の化合物を無機イオン貯蔵体として用いることを特徴とする第1項記載の方法。

【0052】3. メタバナジン酸アンモニウムもしくはニオブ酸アンモニウムの水溶液をカチオン交換体で処理してアンモニウムカチオンをプロトンで置換し、該カチオン交換体を分別し、その結果として得た溶液を放置した後、該基質に付着させ、そして次に、この基質を40から150℃の温度で熱処理することを特徴とする第1項記載の方法。

【0053】4. 該基質を該水溶液で湿らせる目的で湿潤剤を添加することを特徴とする第1項記載の方法。

【0054】5. 望まれるならば、熱成させた溶液にLi塩を加え、この溶液を該基質に付着させた後、熱処理を行うことを特徴とする第1項記載の方法。

【0055】6. リチウム塩として LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiCl 、 LiPF_6 を用いることを特徴とする第5項記載の方法。

【0056】7. 該イオン貯蔵層にLiイオンを電気化学的に充填することを特徴とする第1項記載の方法。

【0057】8. 透明な基質を用いることを特徴とする第1項記載の方法。

【0058】9. 該基質として軟質フィルムまたは板

【0059】10. 水および酸素を遮断するバリヤー層を有するプラスチック基質を用いることを特徴とする第1項記載の方法。

【図面の簡単な説明】

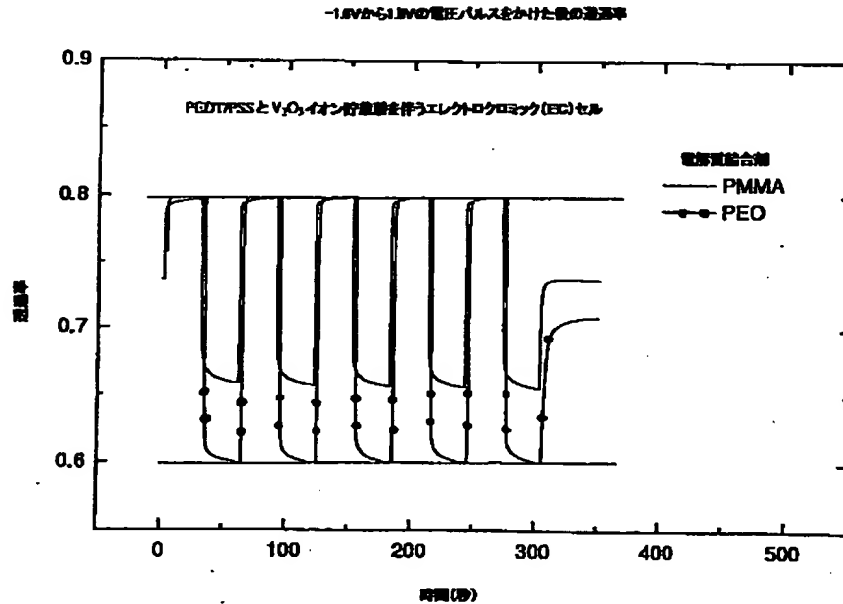
【図1】実施例5のエレクトロクロミックセルの-1.6Vから1.6Vの電圧パルスをかいた後の透過率を示す。

す。

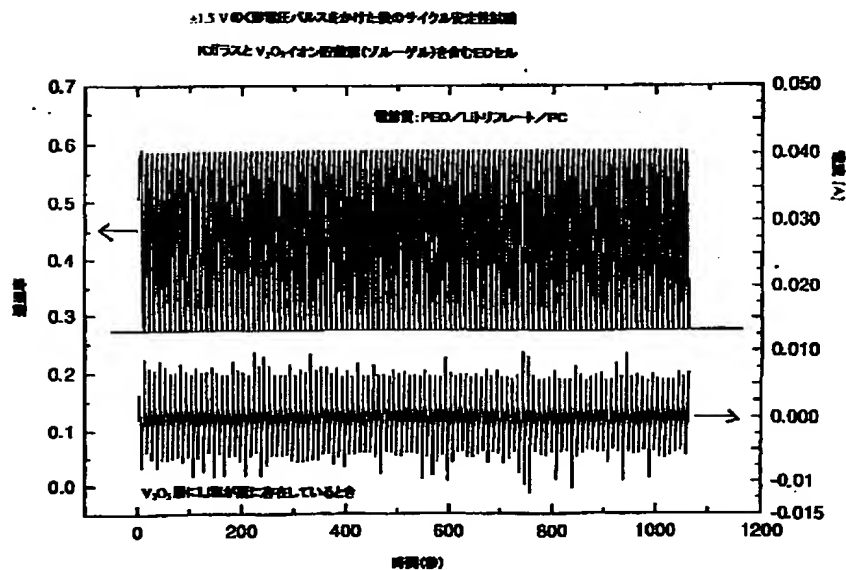
【図2】実施例6のエレクトロクロミックセルの±1.5Vのく形電圧パルスをかいた後のサイクル安定性試験を示す。

【図3】実施例7のエレクトロクロミックセルのサイクルボルタモグラムを示す。

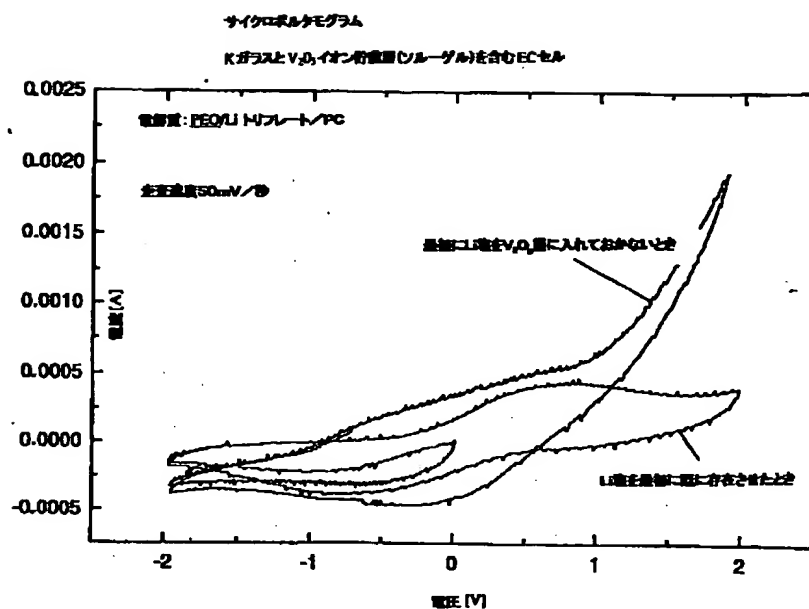
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 フリードリヒ・ヨナス
ドイツ52066アーヘン・クルーゲンオーフ
エン15